

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-260666

(43)Date of publication of application : 23.10.1990

(51)Int.Cl.

H01L 31/04

(21)Application number : 01-083281

(71)Applicant : MITSUBISHI ELECTRIC CORP

(22)Date of filing : 31.03.1989

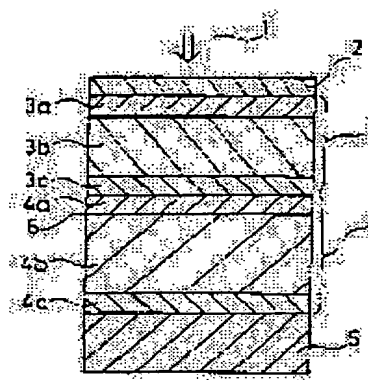
(72)Inventor : SASAKI HAJIME

## (54) MANUFACTURE OF AMORPHOUS SOLAR CELL

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain an a-SiGe:H film of high quality so as to improve a solar cell of this design in efficiency by a method wherein the surface of the a-SiGe:H film is subjected to an Ar treatment.

**CONSTITUTION:** Ar gas used in conjunction with raw gas enables Ge of an SiGe:H to be combined with much hydrogen. While an Ar plasma or an Ar<sup>+</sup> sputtering treatment is carried out in a process that the layers of an SiGe:H film are formed, Ge is combined with much hydrogen. Sunlight rays 1 are absorbed in an a-Si cell 3 composed of a P layer 3, an i layer 3b, and an N layer 3c passing through a transparent electrode 2. The light rays not absorbed by the cell 3 are absorbed in an a-SiGe cell 4 composed of a P layer 4a, an i layer 4b, and an N layer 4c. By this setup, sunlight rays in a wide range of wavelength can be effectively used.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Best Available Copy

Patent Abstracts of Japan

8/11

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-260666

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>  
H 01 L 31/04

識別記号 庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)10月23日

7522-5F H 01 L 31/04 V

審査請求 有 請求項の数 3 (全5頁)

⑮ 発明の名称 アモルファス太陽電池の製造方法

⑯ 特 願 平1-83281

⑰ 出 願 平1(1989)3月31日

⑱ 発 明 者 佐々木 肇 兵庫県伊丹市瑞原4丁目1番地 三菱電機株式会社光・マイクロ波デバイス研究所内

⑲ 出 願 人 三菱電機株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目2番3号

⑳ 代 理 人 弁理士 早瀬 憲一

FP03-0399 -0000-TP
04.3.9
SEARCH REPORT

明 細 書

1. 発明の名称

アモルファス太陽電池の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) アモルファスシリコンゲルマニウム膜を構成材料の1つとして使用しているアモルファス太陽電池の製造方法において、

そのアモルファスシリコンゲルマニウム膜成膜時に、原料ガスとともに、アルゴン(Ar)ガスを希釈ガスとして用いたことを特徴とするアモルファス太陽電池の製造方法。

(2) アモルファスシリコンゲルマニウム膜を構成材料の1つとして使用しているアモルファス太陽電池の製造方法において、

アモルファスシリコンゲルマニウム膜を数人づつ断続的に成膜し、その成膜と成膜の間で、該膜表面にArプラズマまたはAr<sup>+</sup>スパッタをかけることを特徴とするアモルファス太陽電池の製造方法。

(3) アモルファスシリコンゲルマニウム膜を構

成材料の1つとして使用しているアモルファス太陽電池の製造方法において、

活性層を成膜した後、表面にArプラズマまたはAr<sup>+</sup>スパッタをかけ、その後原子状水素の雰囲気に出させて水素を吸着させてダングリングボンドをターミネートし、続いてドーピング層を成膜することを特徴とするアモルファス太陽電池の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

この発明は高変換効率のアモルファス太陽電池の製造方法に関するものである。

(従来の技術)

第2図(a)は従来の成膜方法によるアモルファスシリコンゲルマニウム(a-SiGe:H)膜成膜直後のSiとGeへの水素の結合状態を示す電子エネルギー損失分光(EELS)スペクトル図である。

EELS(電子エネルギー損失分光)の原理、解釈等は例えば J.A. シェーファー等 フィジカ

ル レビュー ( J. A. Schaefer et. al: Phys. Rev. B33(1986)2999 ) に記載されている。次に簡単に第2図(a)の解釈について説明する。

7はEELSスペクトルのストレッチングモード部分であり、8はGe・H、...、9はSi・H、...である。

このa-SiGe:H膜は、従来のプラズマCVD装置で成膜されたもので、組成比は、Siが1に対しGeが1である。第2図(a)の7のEELSスペクトルを8と9のようにガウス関数でピーク分離すると、表面の水素がSiに結合しているのか、Geに結合しているのかが分かる。第2図(a)では8より9がかなり大きく、これによりSiとGeが表面で同量あるにもかかわらず、水素はほとんどSiに結合している。一方のGeの水素量が少ないことはGeにダングリングボンド (dangling bond) が多く、良質膜が得られないということである。

このように従来のa-SiGe:H膜成膜直後の表面にはGeに着いている水素が少なく、水素

でターミネートされていないGeの結合はダングリングボンドとなっていた。

第1図はアモルファス太陽電池のデバイス構造を示す。太陽光1が該デバイスに入射すると、透明電極2を通り抜け、600~700nmの波長の光は、p層3a、a-Si:H (アモルファスシリコン) のi層3b、n層3cで構成されたa-Si (アモルファスシリコン) セル3で吸収される。600~700nmより長い波長の光は、a-Siセル3では吸収されず、さらにp層4a、a-SiGe:Hのi層4b、n層4cで構成されたa-SiGe (アモルファスシリコンゲルマニウム) セル4で吸収される。光電変換された電気信号は透明電極2と基板 (導電性) 5から取り出される。

次いで従来の成膜方法について説明する。従来の成膜方法は基板5にプラズマCVD法でn層 (n-type) 4cを成膜し、次いでa-SiGe:H 4bを成膜し、次いでa-SiGe:Hのp層 (p-type) 4aを成膜する。

#### (発明が解決しようとする課題)

従来のアモルファス太陽電池の製造方法は以上のようにしてa-SiGe:H膜を成膜しているので、水素はGeに結合し難く、良質膜を得ることはできなかった。

また、従来のa-SiGe:H膜の成膜方法は順にn層、i層、p層と成膜していたが、第2図(a)は、従来の成膜方法では、4bと4aのp/i界面6の部分でGeに着いている水素の量が少ないことを示している。第3図はp/i界面6の部分を原子1個ずつに拡大した図である。p/i界面でGeに付いている水素量が少ないことは第3図のダングリングボンド11がGeに発生することを示している。ダングリングボンド11はバンドギャップ内に再結合中心を作るため、デバイス特性を悪化させるなどの問題点があった。

この発明は、上記のような問題点を解消するためになされたもので、ダングリングボンドをなくし、良質なa-SiGe:H膜を成膜できることによって、高効率なアモルファス太陽電池を製造

することのできる方法を得ることを目的とする。

(課題を解決するための手段)

この発明の第1の発明に係るアモルファス太陽電池の製造方法は、原料ガスをArガスで希釈することにより、良質なa-SiGe:H膜を得るようにしたものである。

また、この発明の第2の発明に係るアモルファス太陽電池の製造方法は、a-SiGe:H膜を数人づつ断続的に成膜し、その成膜と成膜の間で、ArプラズマまたはAr<sup>+</sup>スパッタをかけることにより、良質なa-SiGe:H膜を得るようにしたものである。

また、この発明の第3の発明にかかるアモルファス太陽電池の製造方法は、a-SiGe:Hを成膜後、ArプラズマまたはAr<sup>+</sup>スパッタをかけ、その後水素ガスをタングステンフィラメントの加熱により分解し、原子状の水素にして露出させ、これによりGeのダングリングボンドをターミネートしてGeに付いている水素の量を、従来のものよりも多きさせ、その後ドーピング層を成

膜するようにしたものである。

(作用)

この発明においては、原料ガスとともに用いるアルゴン(Ar)ガスは、 $a-SiGe:H$ においてGeに多くの水素を結合させる。

また、この発明においては、 $a-SiGe:H$ 膜の成膜と成膜の間でかけるArプラズマまたはAr<sup>+</sup>スパッタは、 $a-SiGe:H$ においてGeに多くの水素を結合させる。

また、この発明においては、 $a-SiGe:H$ を成膜後、ArプラズマまたはAr<sup>+</sup>スパッタを行ない、原子状水素の雰囲気に出させその後ドーピング層を成膜することにより、Geのダングリングボンドが水素でターミネートされ、ダングリングボンドの少ないp/i界面ができる。

(実施例)

以下、この発明の一実施例を図について説明する。

第2図(b)は第2の発明の一実施例の製造方法による $a-SiGe:H$ のEELSスペクトルを示

し、図において、7はEELSスペクトル、8はEELSスペクトル7をガウス関数で分離した時のGeに結合している水素を表す。即ち $Ge \cdot H$ 、 $Ge \cdot H_2$ 、 $Ge \cdot H_3$  (略して $Ge \cdot H_x$ )であり、 $2000\text{cm}^{-1}$ 付近にピークを持つ。同様に、9はEELSスペクトル7をガウス関数で分離した時のSiに結合している水素を表す。即ち $Si \cdot H$ 、 $Si \cdot H_2$ 、 $Si \cdot H_3$  (略して $Si \cdot H_x$ )であり、 $2100\text{cm}^{-1}$ にピークをもつ。

次にこのスペクトルについて説明する。7はSiとGeが同量で混ざり合っている $a-SiGe:H$ 膜のEELSスペクトルである。第2図(b)のスペクトルは第2図(a)の従来の $a-SiGe:H$ をAr<sup>+</sup>スパッタし、その後原子状水素を吸着させたもののEELSスペクトルである。8は $Ge \cdot H_x$ 、9は $Si \cdot H_x$ である。これから8と9のピーク面積がほぼ等しいため、水素はSiとGeに同量結合していることが分かる。これにより $a-SiGe:H$ 表面をArで処理したものは、Geにも水素がよく結合し、良質膜が得られるこ

とがわかる。従って $a-SiGe:H$ 膜を数人(1~2原子層)成膜し、SiとGeがはじきとばされない程度にAr<sup>+</sup>スパッタし、また成膜するというサイクルを繰り返せば、良質膜が得られることとなる。

なお、上記実施例では $a-SiGe:H$ 膜の成膜と成膜の間に、Ar<sup>+</sup>スパッタを行う場合について説明したが、この成膜と成膜の間に行う処理は、Ar<sup>+</sup>スパッタではなく高周波によるArプラズマでもよく、全く同様の効果が得られる。

また、上記実施例では $a-SiGe:H$ 膜の成膜と成膜の間に、Ar<sup>+</sup>スパッタを行う場合について説明したが、 $a-SiGe:H$ 膜の成膜のための原料ガス( $SiH_4$ 、 $GeH_4$ 、 $H_2$ )自体にArガスを希釈ガスとして加えるようにしてもよく、これが第1の発明であり、上記と同様の効果が得られる。

つきに第3の発明について説明する。

第1図は、上述のように、 $a-SiGe:H$ を用いたアモルファス太陽電池の代表的な構成図で

あり、かつ本第3の発明の一実施例の構成図である。

太陽光1は、透明電極2を通過し、 $600 \sim 700\text{nm}$ の波長の光はp層3a、 $a-Si:H$ のi層3b、n層3cで構成された、 $a-Si$ セル3で吸収される。 $a-Si$ セル3で吸収されなかった $600 \sim 700\text{nm}$ より長い波長の光はp層4a、 $a-Si:H$ のi層4b、n層4cで構成された $a-SiGe$ セル4で吸収される。このように $a-SiGe$ セルを用いた積層型アモルファス太陽電池は広範囲の波長を有効利用するので、高変換効率となる。

本第3の発明の一実施例の製造方法による $a-SiGe:H$ のEELSスペクトルは上記第2図(b)と同じであり、以下、本第3の発明の実施例の成膜方法について説明する。

基板(例えばステンレス)5にプラズマCVD装置でn型層4cを成膜する。続いてプラズマCVDで $a-SiGe:H$ のi層4bを成膜する。該i層4bを成膜後、Ar<sup>+</sup>イオンやArプラズ

マで表面を叩く。その後、タングステンフィラメント加熱分解法または、マイクロ波分解法または水素プラズマによって原子状水素を作製し、1層4bの表面に露出すると、SiにもGeにも水素が結合し、ダングリングボンド11がターミネートされる(12)。上記の処理を行った後p型層4aを成膜すれば、第4図のようにp/i界面6でダングリングボンドの少ないセルを成膜することができる。

なお、上記実施例では、3a、4aをp層、3c、4cをn層としたが、逆にして3c、4cをp層、3a、4aをn層としてもよい。

また、上記実施例では、導電性基板5上に成膜するタイプについて説明したが、これはガラス基板タイプのアモルファス太陽電池であってもよい。

また、上記実施例では、2層の積層型のセル3、4を有する場合について説明したが、a-SiGe:Hセル4一層だけの場合でもよい。

(発明の効果)

以上のようにこの発明によればa-SiGe:

H膜表面に、成膜と成膜の間にAr<sup>+</sup>スパッタまたはArプラズマをかける、あるいは原料ガスにArガスを希釈ガスとして加えることによりAr処理を施すようにしたので、良質のa-SiGe:H膜ができ、高効率のアモルファス太陽電池が得られる効果がある。

また、この発明によれば、p/i界面にAr衝撃(Ar<sup>+</sup>スパッタまたはArプラズマ)と水素露出を施すことによりGeのダングリングボンドをターミネートするようにしたので、p/i界面でのキャリアの再結合が少なくなり、高光電変換効率のアモルファス太陽電池を作製することができる効果がある。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は従来および本発明の一実施例によるアモルファス太陽電池の断面側面図、第2図(a)は従来のa-SiGe:H膜表面のEELSスペクトル図、第2図(b)はこの発明の一実施例によるa-SiGe:H膜表面のEELSスペクトル図、第3図は従来のp/i界面のモデル図、第4図はこ

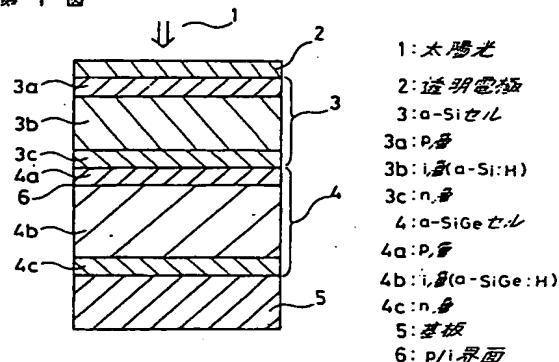
の発明の一実施例によるp/i界面のモデル図である。

1は太陽光、2は透明電極、3はa-Siセル、3aはp層、3bはa-SiGe:Hのi層、3cはn層、4はa-Siセル、4aはp層、4bはa-SiGe:Hのi層、4cはn層、5は基板、6はp/i界面、7はEELSスペクトル、8はGe-Hx、9はSi-Hx、10は水素、11はダングリングボンド、12は水素ターミネートされたボンドである。

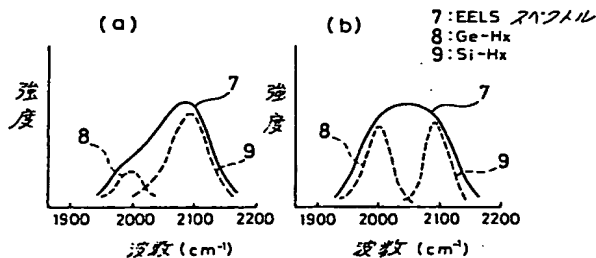
なお図中同一符号は同一又は相当部分を示す。

代理人 早瀬 憲一

第1図



第2図

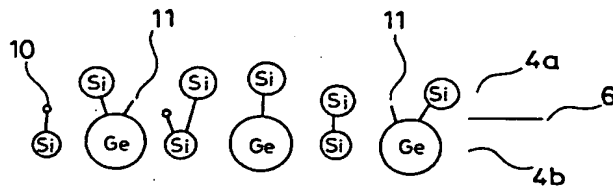


平成 1 年 9 月 2 日



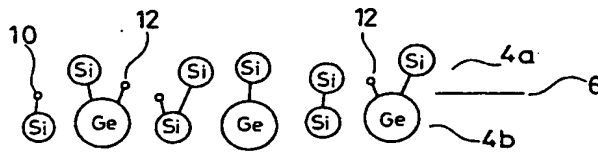
特許庁長官殿

第 3 図



10: 水素  
11: ダングリングボンド

第 4 図



12: 水素ターミネートされたボンド

## 1. 事件の表示

特願平 1-83281号

## 2. 発明の名称

アモルファス太陽電池の製造方法

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号

名 称 (601) 三菱電機株式会社

代表者 志 岐 守 哉

## 4. 代理人

郵便番号 532

住 所 大阪市淀川区宮原4丁目1番45号

新大阪八千代ビル

氏 名 (8181) 弁理士 早 瀬 憲

電話 86-391

特許庁

1.10.2



## 5. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

## 6. 補正の内容

(1) 明細書第4頁第19行~第20行の「次いで a-SiGe:H の p 膜 (p-type) 4 を」を「次いで p 層 (p-type) 4 a を」に訂正する。

以 上

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☒ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**